

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 3 月 23 日 (23.03.2006)

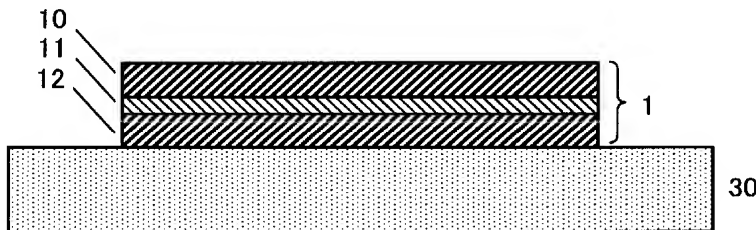
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/030762 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 5/14 (2006.01) B32B 15/04 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
B23B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016808
- (22) 国際出願日: 2005 年 9 月 13 日 (13.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-265528 2004 年 9 月 13 日 (13.09.2004) JP
特願2005-252788 2005 年 8 月 31 日 (31.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 徳行 (NAKAYAMA, Tokuyuki) [JP/JP]; 〒2728588 千葉県市川市中国分三丁目 1 8 番 5 号 住友金属鉱山株式会社市川研究所内 Chiba (JP). 阿部 能之 (ABE, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2728588 千葉県市川市中国分三丁目 1 8 番 5 号 住友金属鉱山株式会社市川研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 篠原泰司 (SHINOHARA, Taiji); 〒1020074 東京都千代田区九段南三丁目 7 番 1 4 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, TRANSPARENT CONDUCTIVE BASE MATERIAL AND LUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 透明導電膜及びその製造方法、並びに透明導電性基材、発光デバイス



(57) Abstract: A novel transparent conductive thin-film laminate film that not only has a low surface resistance (6 to 500 Ω/\square) and high transmittance in visible region but also simultaneously exhibits a high light transmittance in the visible light short wavelength region of 380 to 400 nm wavelength and the near-ultraviolet region of 300 to 380 nm shorter wavelength. There is provided a transparent conductive film of laminate structure comprising metal thin-film

(11) whose surfaces are covered by transparent oxide thin-films (10,12). The transparent oxide thin-films (10,12) are each an amorphous oxide thin-film composed mainly of gallium, indium and oxygen, or an amorphous oxide thin-film composed mainly of gallium and oxygen wherein the content of gallium in the transparent oxide thin-films (10,12) is in the range of 35 to 100 atom% based on all the metal atoms.

(57) 要約: 可視域の透過率が高く低い表面抵抗 (6 ~ 500 Ω/\square) を有するだけでなく、波長 380 ~ 400 nm の可視光短波長域や、さらに短波長の 300 ~ 380 nm の近紫外域でも高い光透過率を兼ね備えた、新規の透明導電性薄膜積層膜を提供する。金属薄膜 11 の表面が透明酸化物薄膜 10, 12 で覆われた積層構造の透明導電膜。透明酸化物薄膜 10, 12 が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であるか、または、主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、透明酸化物薄膜 10, 12 に含まれるガリウムが全金属原子に対して 35 原子% 以上 100 原子% 以下の割合で含有している。

WO 2006/030762 A1

明 細 書

透明導電膜及びその製造方法、並びに透明導電性基材、発光デバイス
技術分野

[0001] 本発明は、青色発光や近紫外発光の機能を有する発光材料や発光デバイス、太陽光を電力に転換する太陽電池の透明電極に有用な、近紫外域から可視域にて透過率が高く、低抵抗な透明導電膜材料、特に、青色の発色を重要視する次世代液晶ディスプレイ(LCD)素子や有機あるいは無機エレクトロルミネセンス(EL)素子などの広範囲な表示デバイスや、青色や近紫外の発光ダイオード(LED)素子などの透明電極として用いられる透明導電膜およびそれを用いた透明導電性基材と発光デバイスに関する。

背景技術

[0002] 透明導電膜は、高い導電性(例えば、 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下の比抵抗)と、可視光領域での高い透過率とを有するため、太陽電池、液晶表示素子、その他、各種の受光素子等の電極として利用されるほか、自動車の窓ガラスや、建築物の窓ガラス等に用いる熱線反射膜、各種の帯電防止膜、冷凍ショーケースなどの防曇用の透明発熱体としても利用されている。

[0003] 透明導電膜には、アンチモンやフッ素がドーピングされた酸化錫(SnO_2)膜、アルミニウムやガリウムがドーピングされた酸化亜鉛(ZnO)膜、錫がドーピングされた酸化インジウム(In_2O_3)膜などが広範に利用されている。特に、錫がドーピングされた酸化インジウム膜、すなわち $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Sn}$ 系膜は、ITO (Indium Tin Oxide)膜と称され、低抵抗の透明導電膜が容易に得られることから、LCDをはじめとして、種々のデバイスに広く用いられている最も主流の材料である。ITO膜は、スパッタリング法で室温で基板上に成膜すると、膜厚200nmで表面抵抗 $25 \Omega / \square$ 程度(比抵抗で約 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)の導電膜が得られる。

[0004] 一方で、単なるITO膜とは異なる透明導電膜、すなわち、透明酸化物薄膜と金属薄膜の積層によって構成された透明導電膜が提案されている。例えば、特許文献1では、厚さ5～20nmの銀系合金薄膜を透明酸化物薄膜にて挟持する3層構造の透

明導電膜において、上記透明酸化物薄膜が、銀と固溶しやすい金属の酸化物を一種以上含む第1の基材と、銀と固溶しにくい金属の酸化物を一種以上含む第2の基材との混合酸化物であり、かつ銀系合金薄膜が少なくとも金を含有する銀合金であることを特徴とする透明導電膜が開示され、さらに上記透明酸化物に含まれる第1の基材がインジウムであり、第2の基材がセリウムである(In-Ce-O膜、ICO膜と記す場合がある)ことを特徴とすることが開示されている。

[0005] 一般的に、室温で成膜した膜厚100nm程度のITO膜の表面抵抗が $50\Omega/\square$ 前後であるのに対し、膜厚50～100nmの上記積層膜の表面抵抗は、銀系合金薄膜の膜厚にもよるが、 $10\Omega/\square$ 以下とすることも可能であり、場合によっては $5\Omega/\square$ 以下とすることも可能である。

[0006] 近年、青色発光や近紫外発光(例えば、300～400nm)の機能を有する発光材料や発光デバイス(例えばLED、レーザー、有機あるいは無機EL)、太陽光を電力に変換する太陽電池が社会に広く普及し始めている(近紫外LEDについては、非特許文献1及び非特許文献2参照)。これらの電子デバイスにも透明電極が必要不可欠である。

特許文献1:特開平9-176837号公報

特許文献2:特開平7-182924号公報

特許文献3:特開平9-259640号公報

非特許文献1:応用物理、第68巻(1999年)、第2号、pp. 152～155

非特許文献2:SEIテクニカルレビュー、2004年9月号(第165号)、pp. 75～78

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] これまでの400～800nmの可視光を重要視していた発光デバイスや太陽電池では、ITOやZnO系やSnO₂系材料が透明電極に用いられてきた。しかし、これらの従来材料は、400～800nmの可視域の透過率には優れていたものの、380nm付近の青色光や、より短波長の近紫外光に対しては、吸収してしまうため、十分に透過させることができない。

[0008] また、上述のICO膜の場合でも、波長380～400nm前後の可視光の短波長領域(

可視光短波長域)や、さらに短波長の近紫外域(例えば、300～380nm)において、光透過率が吸収のため低下するという欠点がある。

[0009] ITO膜で銀系薄膜を積層させた三層構造や、特許文献1で示されたようなICO膜で銀系薄膜を積層させた三層構造で得られる低抵抗透明導電膜でも、波長400nm以下の透過率が小さいことは同じである。

[0010] よって、これらの従来材料を青色発光や近紫外発光の機能を有する発光材料や発光デバイス、太陽光を電力に転換する太陽電池の透明電極に用いることができない。特に、透明電極の膜厚が厚くなると、発光デバイスの発光効率が著しく低減してしまう。また、太陽光中の近紫外光を太陽電池内に取り込むことができない。有機EL素子など、自己発光タイプの素子用の電極として用いる場合や、バックライトを持たず自然光を利用するカラー電子ペーパーの液晶駆動用電極として用いる場合にも、上述の従来材料を透明電極に用いたのでは可視光短波長域の光の取り出し効率を実質的に低下させるため好ましくない。また、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーを利用したデバイスの電極として用いる場合も、利用波長である可視光短波長域やさらに短波長の近紫外域の光透過率が低くなるため好ましくない。

したがって、表面抵抗が低いだけでなく、可視光短波長域や近紫外域でも高い光透過率を示す積層構造の透明導電膜の開発が期待されていた。

[0011] 特許文献2には、四価原子のような異価ドーバントを少量ドーブしたガリウム・インジウム酸化物(GaInO_3)は、透明性が増し、屈折率整合が改善され、現在用いられている広禁制帯半導体と同程度の電気伝導率を実現できることが記載されている。

[0012] 特許文献3には、従来知られていた GaInO_3 とはかなり異なる組成範囲で、 GaInO_3 や In_2O_3 より一段と高い導電性、すなわち、より低い抵抗率と、優れた光学的特性を有する透明導電膜として、 $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ で示される擬2元系において、 $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$ で示されるGa量が15～49原子%含有する透明導電膜が提案されている。この薄膜は、非晶質、もしくは GaInO_3 、 GaInO_3 と In_2O_3 、 GaInO_3 と Ga_2O_3 等の混相から成る微結晶質であり、酸素空孔や格子間原子等の真性格子欠陥による内因性ドナーやIII族元素の一部がIV族元素で置換、及びVI族元素の一部がVII族元素で置換する外因性ドナーの導入による高いキャリア生成を可能とし、その結果、 GaInO_3

や In_2O_3 には見られない低い抵抗率を達成できるとしている。

[0013] しかし、これらの膜は、基本的には結晶質の薄膜であり、十分な特性を得るためには高温で成膜する必要がある。そのため、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリカーボネート(PC)など、一般的な樹脂フィルムを基板として用いることができず、用途が限られてしまうという問題があった。さらに、製造プロセスにおいて、デバイスを構成する他の部品に熱影響を与えてしまうという問題があった。

[0014] 一方、本発明者らは、特願2004-54816号等で、Ga、In、およびOからなり、かつGaを全金属原子に対して35原子%以上45原子%以下含有し、可視光短波長域において高い光透過率を示す特徴をもつ非晶質透明導電膜を提案している。該非晶質透明導電膜は、室温で成膜することが可能であるため、熱による基板種の制約や製造プロセスにおける熱影響が排除でき、工業上、極めて有利である。しかし、該非晶質透明導電膜は、表示デバイスの透明電極として用いるためには、未だ導電性が十分満足するまでには至っていなかった。また、該非晶質透明導電膜のGa量の上限を超えて、すなわちGaが全金属原子に対して45原子%を超えて含有した場合には、可視光のさらに短い波長域において高い光透過率が得られるが、その反面、導電性が低下してしまうという問題があった。それ故、可視光短波長域において高い光透過率を有する特長を活かして、有機EL素子やLED素子の透明電極のみならず、青色発光や近紫外発光の機能を有する発光材料や発光デバイス、太陽光を電力に転換する太陽電池の透明電極として用いることができる上記非晶質透明導電膜の導電性の改善が期待されていた。

[0015] 本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、可視域の透過率が高く低い表面抵抗($6\sim 500\ \Omega/\square$)を有するだけでなく、波長 $380\sim 400\text{nm}$ の可視光短波長域や、さらに短波長の $300\sim 380\text{nm}$ の近紫外域でも高い光透過率を兼ね備えた、新規の透明導電性薄膜積層膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 発明者らは、上記の目的を達成するために、金属薄膜の表面が透明酸化物薄膜で覆われた積層構造の透明導電膜に着目し、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウ

ムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であるか、または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有する透明導電膜において、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0017] すなわち、本第1の発明による透明導電膜は、金属薄膜の表面が透明酸化物薄膜で覆われた積層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であるか、または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有することを特徴とする。

[0018] 本第2の発明による透明導電膜は、金属薄膜を透明酸化物薄膜にて挟持する3層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有することを特徴とする。

[0019] 本第3の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類以上の元素を主成分として有する単層で構成されているか、組成の異なる二種類以上の該単層膜の積層で構成されていることを特徴とする。

[0020] 本第4の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、銀を主成分とし、金を0.1原子%以上4.0原子%以下の割合で含有する銀合金であることを特徴とする。

[0021] 本第5の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、銀を主成分とし、金を0.1原子%以上2.5原子%以下の割合で含有し、かつ銅を0.1原子%以上1.0原子%以下の割合で含有する銀合金であることを特徴とする。

[0022] 本第6の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、ニッケルと金の積層膜であることを特徴とする。

[0023] 本第7の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜の厚さが、好ましくは、1nm以上

20nm以下であることを特徴とする。

[0024] 本第8の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜の厚さが、好ましくは、5nm以上20nm以下であることを特徴とする。

[0025] 本第9の発明は、上記第2の発明にによる3層構造の透明導電膜において、金属薄膜の厚さは、1nm以上20nm以下であり、該金属薄膜が銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの中のいずれか1種類の金属元素を96原子%以上含有することを特徴とする。

[0026] 本第10の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、金を0.1原子%以上4.0原子%以下含有する銀合金であることを特徴とする。

[0027] 本第11の発明による透明導電膜は、上記金属薄膜が、好ましくは、金を0.1原子%以上2.5原子%以下、かつ銅を0.1原子%以上1.0原子%以下含有する銀合金であることを特徴とする。

[0028] 本第12の発明による透明導電膜は、好ましくは、膜自体の波長380nmの光透過率が80%以上であることを特徴とする。

[0029] 本第13の発明による透明導電膜は、好ましくは、膜自体の波長320nmの光透過率が62%以上であることを特徴とする。

[0030] 本第14の発明による透明導電膜は、好ましくは、膜自体の波長300nmの光透過率が56%以上であることを特徴とする。

[0031] 本第15の発明による透明導電膜は、好ましくは、表面抵抗が $20\Omega/\square$ 以下であることを特徴とする。

[0032] 本第16の発明による透明導電性基材は、ガラス板、石英板、片面若しくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板若しくは樹脂フィルム、又は、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板若しくは樹脂フィルムから選ばれた透明基板の片面若しくは両面に、上記第1～15のいずれかの発明による透明導電膜を形成してなることを特徴とする。

[0033] 本第17の発明による透明導電性基材は、上記ガスバリア膜が、好ましくは、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする。

- [0034] 本第18の発明による透明導電性基材は、好ましくは、上記樹脂板もしくは樹脂フィルムの材質が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、若しくはこれらの材料の表面をアクリル系有機物で覆った積層構造であることを特徴とする。
- [0035] 本第19の発明による透明導電性基材は、好ましくは、波長380nmの光透過率が70%以上であることを特徴とする。
- [0036] 本第20の発明による透明導電性基材は、好ましくは、波長320nmの光透過率が65%以上であることを特徴とする。
- [0037] 本第21の発明による透明導電性基材は、好ましくは、波長300nmの光透過率が60%以上であることを特徴とする。
- [0038] 本第22の発明による透明導電性基材は、好ましくは、表面抵抗が $20\ \Omega/\square$ 以下であることを特徴とする。
- [0039] 本第23の発明による透明導電膜の製造方法は、上記第1または第2の発明による積層構造の透明導電膜に用いられる非晶質酸化物薄膜を、主としてガリウムおよびインジウムからなり、ガリウムの割合が全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有する酸化物焼結体を原料として用い、スパッタリング法で、ガス圧をアルゴンと酸素の混合ガスをスパッタガスに用い、全ガス圧を0.2～0.8Paとし、酸素の混合量を0～5.5%として、得ることを特徴とする。
- [0040] 本第24の発明による発光デバイスは、上記第1～15のいずれかの発明による透明導電膜を透明電極に用いたことを特徴とする。

発明の効果

- [0041] 本発明により、従来得られなかった、表面抵抗が $6\sim 500\ \Omega/\square$ であり、かつ、波長380～400nmの可視光短波長域での透過率が80%以上の透明導電膜を得ることができる。さらには、膜の組成を最適化することで表面抵抗が $6\sim 500\ \Omega/\square$ でありながら、膜自体の320nmにおける透過率が62%以上のものや膜自体の300nmにおける透過率が56%以上の近紫外域の透過性の高い透明導電膜を実現できる。

しかも、本発明の透明導電膜は、工業的に広範に用いられている薄膜作製法であ

るスパッタリング法や電子ビーム蒸着法を用いて、低温基板(室温～100℃)上にも作製することができるという利点がある。

また、本発明の透明導電膜を、特に、有機EL素子など、自己発光タイプの素子用の電極として用いた場合は、可視光短波長域の光の取り出し効率を向上させることができる。また、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの電極として用いる場合も、利用波長の可視光短波長域や近紫外域において高い光透過率を得ることが可能となり、有用である。

さらに、近紫外の太陽光を電力に転換するような高変換効率の太陽電池の透明電極にも利用できるため、本発明は工業的に極めて有用である。

- [0042] また、本発明の透明導電性基材は、ガラス基板や石英基板だけでなく、耐熱性のない樹脂基板、さらにはフレキシブルな樹脂フィルム基板上に、必要に応じてガスバリア膜を形成し、本発明の上記透明導電膜を形成することによって得られる。したがって、デバイスの形状や形態を選ばず、樹脂フィルム基板を用いたフレキシブルな表示デバイス、例えば、透明有機EL素子、無機EL素子や、LCD、電子ペーパー用の基材としても広く利用することができ、工業的に極めて価値が高い。

図面の簡単な説明

- [0043] [図1]図1は基材の上に透明導電膜を形成した透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。
- [図2]図2は基材の上にガスバリア膜を形成し、その上に透明導電膜を形成した透明導電基材の基本的な構成を示す断面図である。
- [図3]図3は基材の上に透明導電膜を形成した透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。
- [図4]図4は基材の上に透明導電膜を形成した透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。
- [図5]図5は有機EL素子の基本的な構造を示す断面図である。
- [図6]図6は本発明の透明導電膜を陰極に用いた有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。
- [図7]図7は本発明の透明導電膜を陰極に用いた有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。

す断面図である。

[図8]図8は本発明の透明導電膜を陽極に用いた有機EL素子の基本的な2種類の構成(a)、(b)を示す断面図である。

[図9]図9は本発明の透明導電膜を陽極に用いた有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。

[図10]図10は本発明の透明導電膜を陽極に用いた有機EL素子の基本的な構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0044] 本発明の透明導電膜は、金属薄膜の表面が透明酸化物薄膜で覆われた積層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であるか、または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有するものである。

[0045] また、金属薄膜を透明酸化物薄膜にて挟持する3層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有することを特徴としている。

[0046] 具体的には、図3に示すように、金属薄膜14の表面を透明酸化物薄膜10で覆った積層構造を有する透明導電膜1において、上記金属薄膜14が、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類の金属元素を主成分として有する単層で構成されているか、組成の異なる二種類以上の該単層膜の積層で構成された透明導電膜であり、かつ、上記透明酸化物薄膜10が、主としてガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、またはガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該酸化物薄膜中、ガリウムを全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下含有することを特徴とする。

[0047] さらに、本発明の透明導電膜は、図1に示すような金属薄膜11を透明酸化物薄膜10、12にて挟持する積層構造を有する透明導電膜1において、上記金属薄膜11が

銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類の金属元素を主成分として有し、かつ、上記透明酸化物薄膜10, 12が、主としてガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、またはガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該酸化物薄膜中、ガリウムを全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下含有することを特徴とする。

[0048] 上記金属薄膜11は、高い導電性(比抵抗で $100\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ 未満)を有しているものが好ましく、具体的には、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類の金属元素を主成分として有することが好ましく、1層あるいは組成の異なる2層以上の積層体(例えば図4の14)でもかまわない。

[0049] 銀は上記元素群の中で最も低い比抵抗を示し、可視域、特に380~400nmの短波長側での光透過率も高い。しかし、耐食性は金や白金などに劣る。高い耐食性を必要とする用途に銀を用いる場合には、合金化が有効であり、銀以外の1種類以上の元素を0.1原子%以上4.0原子%以下含有していることが有効である。

[0050] 銀以外の添加元素としては金であることが好ましい。金の添加量は0.1原子%以上4.0原子%以下含有することが好ましい。金の添加量が0.1原子%未満の場合、耐食性が低下するため好ましくない。一方、4.0原子%を超える金を添加すると、導電性ならびに可視光波長域での光透過率が損なわれるという問題が生じる。また金とともに銅を添加してもよい。その場合、上記と同様の理由から、金を0.1原子%以上2.5原子%以下、銅を0.1原子%以上1.0原子%以下含有することが好ましい。また、上記金属薄膜として、ニッケルと金の積層膜であることも好ましい。

[0051] 上記金属薄膜の厚さは、1nm以上20nm以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5nm以上20nm以下であることが良い。厚さ1nm未満では、安定した表面抵抗値を得ることができない。さらに、より低い表面抵抗を得るためには、上記金属薄膜は、厚さ5nm以上20nm以下であることが好ましい。一方、厚さ20nmを超えると、高い光透過率を得ることができない。

[0052] 透明酸化物薄膜10, 12は、主としてガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶

質酸化物薄膜、またはガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、ガリウムを全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下含有することが必要である。ガリウムが全金属原子に対して35原子%未満である場合、可視光短波長域の光透過率が低下してしまう。また65原子%を超える場合、透明酸化物薄膜の比抵抗は増大するが、該透明酸化物薄膜に欠陥を含むため、銀合金薄膜との積層膜の導電性は確保される。

また、本発明の非晶質酸化物薄膜は、ガリウム、インジウム、酸素が主要な構成元素であるが、これ以外の元素として、例えば、スズ、チタン、タングステン、モリブデン、ジルコニウム、ハフニウム、シリコン、ゲルマニウム、鉄、フッ素などの元素が本発明の特性を損なわない範囲で含まれていてもかまわない。

[0053] 上記した3層構造の透明導電膜においては、金属薄膜の厚さが、1nm以上20nm以下であり、該金属薄膜が銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの中のいずれか1種類の金属元素を96原子%以上含有する透明導電膜が好ましい特性を有する。

特に、金属薄膜が、金を0.1原子%以上4.0原子%以下含有する銀合金である場合が好ましい。また、金属薄膜が、金を0.1原子%以上2.5原子%以下、かつ銅を0.1原子%以上1.0原子%以下含有する銀合金である場合も好ましい。

[0054] 上記した構成の透明導電膜の光透過率は、可視光短波長域から近紫外域にある膜自体の波長380nmの光透過率が80%以上とすることができる。また、さらに短波長の300～380nmの近紫外域である、膜自体の波長320nmにおける光透過率が62%以上とすることができる。さらには、膜自体の波長300nmの光透過率が56%以上とすることができる。

また、上記構成の透明導電膜の表面抵抗は、 $20\ \Omega/\square$ 以下とすることができ、低い表面抵抗を有する膜とすることができる。

[0055] 以上のように、本発明の透明導電膜は、可視域の透過率が高く低い表面抵抗を有するだけでなく、波長380～400nmの可視光短波長域や、さらに短波長の300～380nmの近紫外域でも高い光透過率を兼ね備えた透明導電性薄膜積層膜である。したがって、可視光短波長域において高い光透過率を有する特長を活かして、有機

EL素子やLED素子の透明電極のみならず、青色発光や近紫外発光の機能を有する発光材料や発光デバイス、太陽光を電力に転換する太陽電池の透明電極として用いることができるのである。

- [0056] 本発明の透明導電膜を成膜する方法としては、スパッタリング法、電子ビーム真空蒸着法、イオンプレーティング法、溶液塗布法、CVD法などが挙げられる。生産性などの理由を考慮すれば、直流プラズマを用いたマグネトロンスパッタリング法(DCマグネトロンスパッタリング法)が好ましい。

この場合、透明導電膜に用いられる非晶質酸化物薄膜を、主としてガリウムおよびインジウムからなり、ガリウムの割合が全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有する酸化物焼結体を原料として用い、スパッタリング法で、ガス圧をアルゴンと酸素の混合ガスをスパッタガスとして用い、全ガス圧を0.2～0.8Paとし、酸素の混合量を0～5.5%として成膜することが、安定した特性を得る上で好ましい。

- [0057] 本発明の透明導電性基材は、透明基板30または樹脂フィルム基板31の片面もしくは両面に本発明の透明導電性薄膜1を形成してなるものである。図1～図4には、透明基板30の片面に本発明の透明導電性薄膜1を形成した構造を示した。

透明基板30は、ガラス板、石英板、片面もしくは両面がガスバリア膜(図2の20)で覆われている樹脂板もしくは樹脂フィルム、あるいは、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板もしくは樹脂フィルムが用いられる。さらに上記の透明基板30には、薄膜トランジスター(TFT)やそれを駆動するための金属電極が、基板の透明性を完全に損なわない範囲で形成されていてもよい。

- [0058] 樹脂板もしくは樹脂フィルムはガラス板と比べてガスの透過性が高く、また、有機EL素子や無機EL素子の発光層およびLCDなどの液晶層は水分や酸素により劣化するため、樹脂板もしくは樹脂フィルムをこれらの表示素子の基板として用いる場合は、ガスの通過を抑えるガスバリア膜を施すことが好ましい。

- [0059] ガスバリア膜は、樹脂板もしくは樹脂フィルムの片面に形成されていても良く、両面に形成されていれば、ガス通過の遮断性はさらに良好となる。また、ガスバリア膜を、樹脂板もしくは樹脂フィルムの片面に形成し、さらに該ガスバリア膜の上に、樹脂板も

しくは樹脂フィルムを積層することによって、内部にガスバリア膜を挿入させた構成を得ることができる。さらに、複数回、積層を繰り返した構造とすることもできる。

[0060] 上記樹脂板もしくは樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)からなるか、もしくは、これらの材料の表面をアクリル系有機物などで代表されるハードコート層で覆った積層構造からなるのが好ましいが、これらに限定されるものではない。樹脂板あるいは樹脂フィルムの厚さは、下記の具体的用途に合わせて適宜選択される。

[0061] ガスバリア膜は、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン(SiON)膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン(DLC)膜の中から選ばれる少なくとも1種類であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

ここで、酸化スズ系膜とは、酸化スズに、例えば、Si、Ce、Geなどから選ばれる少なくとも1種類以上の添加元素を含有した組成を有する。これらの添加元素によって、酸化スズ層を非晶質化し、緻密な膜とする。また、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも1種類のガスバリア膜と、有機もしくは高分子の膜とが、樹脂基板もしくは樹脂フィルムの表面に交互に繰り返し積層させた構造の基板上に、前記透明導電性薄膜を施した構成でもよい。

[0062] 上記の構成の透明導電性基材においては、光透過率において、波長380nmの光透過率を70%以上とすることができる。また、波長320nmの光透過率を65%以上とすることができる。さらには、波長300nmの光透過率を60%以上とすることができる。

また、上記の構成の透明導電性基材の表面抵抗を $20\ \Omega/\square$ 以下とすることができる。

[0063] 以上のことから、本発明の透明導電膜を、有機EL素子など、自己発光タイプの素子用の電極として用いた場合には、可視光短波長域の光の取り出し効率を向上させることができる。有機EL素子は、図5に示すように、発光層を含む有機化合物(高分子化合物も含まれる)膜の積層膜40を陽極41と陰極42が挟んだ構造をもっており、

基板上に形成されているが、本発明の透明導電膜は陽極41(仕事関数が4.4eV以上の材料が好ましい)あるいは／および陰極42(仕事関数3.8eV以下の材料が好ましい)に用いることができる。陰極として用いる場合の本発明の透明導電膜は、図6に示すように、低仕事関数の金属薄膜43(例えば、Mg、Cs、Ba、Sr、Yb、Eu、Y、Sc、Liなどで構成されている金属膜か、一部の成分として含まれている合金膜)が少なくとも1層含まれることが好ましく、この金属薄膜43と透明酸化物薄膜44との積層体として本発明の透明導電膜45が構成される形となる。該低仕事関数の金属薄膜43は有機化合物の積層膜40に接するように配置されることが好ましい。また図7に示すように、低仕事関数の金属薄膜43以外に、導電性を補助するための他の金属薄膜46(例えば、Ag系膜やAl系膜やCr系膜など)を併用してもかまわない。

[0064] また本発明の透明導電膜を陽極として用いる場合、図8(a)及び図8(b)に示すように、本発明の透明導電膜47は、透明酸化物薄膜48が有機化合物の積層膜40に接している配置でもよい。本発明の透明導電膜47における透明酸化物膜48は、仕事関数が5eV以上の高仕事関数を有しているからである。その場合の金属薄膜49には導電性に優れた銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類の金属元素を主成分として有することが好ましいが、これらの金属に限定されるわけではない。しかし、図9に示すように金属薄膜50が有機化合物の積層膜40に接している配置でもよいが、その場合の金属薄膜50は高仕事関数の金属薄膜(例えばAu、Pt、Ni、Pd、Cr、W、Agなどの金属材料、或いはそれらを成分にもつ合金材料)であることが好ましい。さらに図10に示したように、有機化合物の積層膜40に接しない側に仕事関数の値にこだわらず、導電性に優れた金属材料(例えば、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類の金属元素を主成分として有する金属材料)の金属薄膜49を用いてもかまわない。

[0065] 上記のいずれの構造の有機ELの場合でも、透明酸化物薄膜44、48には、本発明で特に主張している、主としてガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜、またはガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、しかもガリウムを全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下となる組成を有する透明酸化

物薄膜を用いることが必要であり、これによって、従来のITO膜を用いた場合よりも、青色の発光強度の強い有機EL素子を実現することができる。

- [0066] また、青色や近紫外のLEDもしくはレーザー、もしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの電極として用いる場合も、利用波長の可視光短波長域や近紫外域において高い光透過率を得ることが可能となり、本発明は有用である。また、近紫外の太陽光を電力に転換するような高変換効率の太陽電池の透明電極にも有用となるため、本発明は工業的に極めて有用である。

実施例

- [0067] (実施例1～8)

まず、本実施例の構成を、図1、図2を用いて説明する。

図1は、実施例1～7として用いた透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。ガラス基板(コーニング社製7059基板、7059ガラス基板)30上に、厚さ40nmの透明酸化物薄膜12、金属薄膜11として厚さ10nmの銀系合金薄膜、および厚さ40nmの透明酸化物薄膜10を順次積層して構成された、積層構造の透明導電膜1を作製した。

- [0068] 透明酸化物薄膜10、12および銀系合金薄膜11は、アネルバ製特SPF-530Hスパッタリング装置を使用し、直流マグネトロンスパッタリング法にて成膜した。透明酸化物薄膜10、12は、ガリウムとインジウムを含む酸化物焼結体(Ga-In-O)のターゲットを用い、アルゴンと酸素の混合ガスを用いて、ガス圧0.5Pa、酸素流量比1.5%の条件にて、投入パワーDC200Wで、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。この条件でSi基板(純度99.999%)上に作製した膜についてICP発光分析法で組成分析を行ったところ、ターゲットとほぼ同じ組成(Ga/In原子数比)であることが確認された。銀系合金薄膜11は、金添加の銀合金ターゲット、あるいは、金と銅を添加した銀合金ターゲットを用いて、アルゴンガスを用い、ガス圧0.5Paの条件にて、投入パワーDC50Wで、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。銀系合金薄膜についても、この条件でSi基板(純度99.999%)上に作製した膜についてICP発光分析法による組成分析を行い、ターゲットとほぼ同じ合金組成であることを確認した。

[0069] 図2は、実施例8として用いた透明導電性基材の基本的な構成を示す断面図である。樹脂フィルム基板31として厚さ200 μ mのPESフィルム(住友ベークライト社製、FST-UCPES)を用い、その基板上に、予め厚さ100nmの酸化窒化シリコン膜(SiON膜)をガスバリア膜20として形成し、該ガスバリア膜上に実施例1～7と同様の透明導電膜1を形成した。

[0070] 実施例1～8で得られた透明導電膜1の表面抵抗を、抵抗率計ロレスタEP(ダイアインストルメンツ社製MCP-T360型)による四探針法で測定した。さらに、基板を含めた透明導電膜の光透過率(T_{S+F} (%))を、分光光度計(日立製作所社製、U-4000)で測定した。同様の条件で基板のみの光透過率(T_s (%))も測定し、(T_{S+F}/T_s) $\times 100$ を膜自体の光透過率(T_F (%))として算出した。

[0071] 銀系合金薄膜11の金添加量を2.5原子%に固定して透明酸化物薄膜10、12のガリウム含有量($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100$ (%))を変化させた場合(実施例1～3)、透明酸化物薄膜10、12のガリウム含有量を50原子%に固定して銀系合金薄膜の金添加量を変化させた場合(実施例4～6)、透明酸化物薄膜10、12に銀系合金薄膜に銅を添加した場合(実施例7)および透明導電膜1と基材の間にガスバリア膜20を形成してある場合(実施例8)について、透明導電膜1の表面抵抗値および膜自体の波長380nmにおける光透過率と基板を含めた光透過率の変化を表1に示す。

[0072]

表 1

| | 透明酸化物 膜のガリウ ム含有量 [原子%] | 銀系合金 薄膜中の 金含有量 [原子%] | 銀系合金 薄膜中の 銅添加量 [原子%] | 透明導電膜の 表面抵抗値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | |
|------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------|-----------|
| | | | | | T_{S+F} (%) | T_F (%) |
| 実施例1 | 35 | 2.5 | — | 5.07 | 80.1 | 88.7 |
| 実施例2 | 50 | 2.5 | — | 5.12 | 83.0 | 91.9 |
| 実施例3 | 65 | 2.5 | — | 5.92 | 84.1 | 93.1 |
| 実施例4 | 50 | 0.1 | — | 3.80 | 83.8 | 92.8 |
| 実施例5 | 50 | 1.0 | — | 3.99 | 83.1 | 92.0 |
| 実施例6 | 50 | 4.0 | — | 5.93 | 80.6 | 89.3 |
| 実施例7 | 50 | 1.0 | 0.5 | 5.35 | 80.7 | 89.4 |
| 実施例8 | 50 | 1.0 | — | 4.98 | 70.5 | 88.3 |

[0073] 透明酸化物薄膜10、12は、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物

薄膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量35、50、65原子%の3種類とした。銀系合金薄膜11は、銀に金を添加した合金薄膜とし、金添加量を0.1、1.0、2.5、4.0原子%の4種類とした。

[0074] 実施例1～8で得られた透明導電膜をFIB(Focused Ion Beam)加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

実施例1～8の透明導電膜は、膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は87%以上であり、基板を含めた可視域(400～800nm)での平均透過率でも80%以上であり、可視域での透明性に優れていることを確認した。また、表1から分るように、透明酸化物薄膜10、12のガリウム含有量を35～65原子%の範囲とし、金属薄膜に金を0.1～4.0原子%の範囲で添加した金含有の銀合金薄膜を用いるか、金を1.0原子%で銅を0.5原子%含有した銀合金薄膜を用いれば、透明導電膜は表面抵抗 $10\Omega/\square$ 以下の非常に高い電気伝導性を示し、膜自体の波長380nmにおける光透過率も88%以上と高い光透過特性が得られた。また、基板を含めた380nmの光透過率は、7059ガラス基板を用いた場合(実施例1～7)で80%以上であり、PESフィルムを用いた場合でも70%以上と高かった。よって、高い導電性と波長380～800nmにおいて高い透過率を有する低抵抗の透明導電膜および透明導電性基材が実現できた。

よって、このような透明導電膜や透明導電性基板は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として極めて有用といえる。

[0075] (実施例9、10)

実施例9、10の基本的な構成は、金属薄膜11として厚さ10nmの銀系合金薄膜11の代わりに、厚さ5nmの金薄膜11、または厚さ8nmのロジウム薄膜11を用いた以外は、図1に示した実施例1～7の構成と同様とした。また、透明酸化物薄膜10、12のガリウム含有量を50原子%に固定した。各薄膜は実施例1～8と同様の条件でス

パタリング法で作製した。

得られた透明導電膜1の表面抵抗を、抵抗率計ロレスタEP(ダイアインストルメンツ社製MCP-T360型)による四探針法で測定した。さらに、基板を含めた透明導電膜の光透過率(T_{S+F} (%))を、分光光度計(日立製作所社製、U-4000)で測定した。同様の条件で基板のみの光透過率(T_S (%))も測定し、 $(T_{S+F} / T_S) \times 100$ を膜自体の光透過率(T_F (%))として算出した。

[0076] 実施例9～10で得られた透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

[0077] 実施例9～10の透明導電膜は、膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は87%以上であり、基板を含めた可視域(400～800nm)での平均透過率でも80%以上であり可視域での透明性に優れていることを確認した。また、実施例9～10の透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nmにおける光透過率の変化を表2に示す。

表2からわかるように、実施例9～10の透明導電膜は表面抵抗 $10 \Omega / \square$ 以下の非常に高い電気伝導性を示し、膜自体の波長380nmにおける光透過率も88%以上と高い光透過特性が得られた。また、基板を含めた380nmの光透過率は80%以上と高かった。よって、高い導電性と波長380～800nmにおいて高い透過率を有する低抵抗の透明導電膜および透明導電性基材が実現できた。

よって、このような透明導電膜や透明導電性基板は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として極めて有用といえる。

表2

| | 透明酸化物膜の ガリウム含有量 [原子%] | 金属薄膜の種類／膜厚 [原子%] | 透明導電膜 の表面抵抗 値 [Ω / \square] | 光透過率 (波長380nm) | |
|-------|-----------------------------|---------------------|---|----------------|-----------|
| | | | | T_{S+F} (%) | T_F (%) |
| 実施例9 | 50 | 金薄膜/5nm | 6.28 | 82.1 | 90.9 |
| 実施例10 | 50 | ロジウム薄膜/8nm | 6.44 | 80.1 | 88.7 |

[0078] (実施例11)

実施例11として用いた透明導電性基材の基本的な構成は図1と同じである。基板30には厚さ100 μm のPETフィルム(東洋紡績社製)を用いた。金属系薄膜11には、パラジウムを1原子%固溶させた銀合金薄膜を用い、透明酸化物膜10、12にはガリウム含有量($\{\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})\} \times 100(\%)$)が50原子%である、Ga-In-Oの非晶質透明酸化物膜を用いた。本実施例では、巻き取り式スパッタ装置を用いて、PETフィルム基板を搬送しながら成膜を行った。成膜時には、膜厚モニターを用いて膜厚の確認を行い、所定の膜厚となるよう搬送速度の微調整を行う手法により各層の膜厚を制御した。透明酸化物膜10、12の膜厚を40nmとし、銀系合金薄膜11の膜厚を1.2、1.6、2.1、4.0、12.3、15.2、19.5nmとして、銀系合金薄膜の膜厚を変えた三層構造の透明導電膜を試作した。

[0079] 得られた透明導電膜1の表面抵抗を、抵抗率計ロレスタEP(ダイインスツルメンツ社製MCP-T360型)による四探針法で測定した。さらに、基板を含めた透明導電膜の光透過率($T_{S+F}(\%)$)を、分光光度計(日立製作所社製、U-4000)で測定した。同様の条件で基板のみの光透過率($T_S(\%)$)も測定し、 $(T_{S+F}/T_S) \times 100$ を膜自体の光透過率($T_F(\%)$)として算出した。

得られた透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

[0080] 銀系合金薄膜11の膜厚を1.2、1.6、3.1、4.0nmと、実施例1～8の構成よりも薄くすると、表面抵抗は増加していくが、表面抵抗100～500 Ω/\square の透明導電膜が得られた。膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は87%以上であり、基板を含めた可視域(400～800nm)での平均透過率でも80%以上であり、可視域での透明性に優れていることを確認した。膜自体の波長380nmにおける光透過率90%以上、基板を含めた光透過率80%以上の透明導電膜1が得られた。また膜自体の可視域での平均透過率は88%以上であり、実施例9と同様に優れた光透過性を有していた。

また銀系合金薄膜11の膜厚を12.3、15.2、19.5nmと、実施例1～8の構成よりも厚くすると、表面抵抗は低下していくが、表面抵抗 $2\sim 3\Omega/\square$ の低抵抗の透明導電膜が得られた。膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は80%以上であり、膜自体の波長380nmにおける光透過率は60～72%の透明導電膜1であり、基板を含めた光透過率は53～64%であった。実施例1～8の透明導電膜や透明導電性基材と比べて波長380nmにおける透過率は減少したものの、後述する従来膜や従来膜を用いた基材と比べて透過率は高いため、高い導電性を特に必要とする用途に有用といえる。

よって、実施例11で示した構成の透明導電膜や透明導電性基材は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として極めて有用といえる。

[0081] (実施例12～17)

実施例12～17の基本的な膜の構造は、図1に示した実施例1～7の構成と同様とし、基板30には合成石英基板を用いた。また各層の薄膜の組成を以下のようにした。

銀系合金薄膜11の金添加量を2.5原子%に固定し、7～8nmの膜厚とした。また透明酸化物薄膜10、12については、全金属原子に対するガリウム含有量($\{Ga/(Ga+In)\} \times 100(\%)$)を48原子%、62原子%、80原子%、90原子%、98原子%および100原子%とし、各膜厚を38～44nmとした。各薄膜は実施例1～8と同様の条件でスパッタリング法で作製した。透明酸化物薄膜10、12は、ガリウムとインジウムを含む酸化物焼結体(Ga-In-O)のターゲットを用い、純アルゴンガスあるいはアルゴンと酸素の混合ガスを用いて、ガス圧0.2～0.8Pa、酸素流量比0～5.5%の条件にて、投入パワーDC200～300W(DC投入パワー密度で $1.10\sim 1.65W/cm^2$)で、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。この条件でSi基板(純度99.99%)上に作製した膜についてICP発光分析法で組成分析を行った結果、ターゲットとほぼ同じ組成(Ga/In原子数比)であることを確認した。銀系合金薄膜11は、金添加の銀合金ターゲット、あるいは、金と銅を添加した銀合金ターゲットを用いて、純アルゴンガスを用い、ガス圧0.2～0.8Paの条件にて、投入パワーDC50W(DC投

入パワー密度で $0.28\text{W}/\text{cm}^2$)で、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。銀系合金薄膜についても、この条件でSi基板(純度99.999%)上に作製した膜についてICP発光分析法による組成分析を行うと、ターゲットとほぼ同じ合金組成であることを確認した。

[0082] 実施例12～17で得られた透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から、透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

実施例12～17の透明導電膜は、膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は85%以上であり、基板を含めた可視域(400～800nm)での平均透過率でも80%以上であり、可視での透明性に優れていることを確認した。また、実施例12～17の透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nm、320nm、300nmにおける基板を含めた光透過率と膜自体の光透過率の変化を表3に示す。表3から分るように、実施例9～10の透明導電膜は表面抵抗 $10\sim14\ \Omega/\square$ の非常に高い電気伝導性を示し、膜自体の波長380nmにおける光透過率も92%以上と高い光透過特性が得られた。また、基板を含めた380nmの光透過率は85%以上と高かった。よって、高い導電性と波長380～800nmにおいて高い透過率を有する低抵抗の透明導電膜および透明導電性基材が実現できた。表3には、波長320nm、300nmにおける光透過率も記してあるが、非晶質透明酸化物薄膜のGa量が多いほど、透過率が高いことがわかる。

[0083] 特にGa量が80%以上では、膜自体の波長320nmにおける透過率は70%以上であり、基板を含めた光透過率でも65%以上のものを実現できる。またGa量が90%以上では、膜自体の波長300nmにおける透過率は65%以上であり、基板を含めた光透過率でも60%以上の透明導電性基材が実現できる。よって、本発明の透明導電性薄膜を用いることにより、表面抵抗 $10\sim14\ \Omega/\square$ の高い導電性を持ちながら、波長320nm、300nmの近紫外光の透過性の高い透明電極を実現することができ、この透明導電性薄膜を基板上に形成することにより近紫外光の透過性の高い低抵抗の透明導電性基板が実現できる。

よって、このような透明導電膜や透明導電性基材は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として極めて有用といえる。

表3

| | 透明酸化物膜のガリウム含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の金含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の銅添加量 [原子%] | 透明導電膜の表面抵抗値 [Ω/□] | 光透過率（波長380nm） | | 光透過率（波長320nm） | | 光透過率（波長300nm） | |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| 実施例12 | 48 | 2.5 | - | 10.42 | 86.0 | 92.7 | 50.6 | 54.6 | 32.0 | 34.6 |
| 実施例13 | 62 | 2.5 | - | 11.20 | 86.1 | 92.8 | 57.7 | 62.3 | 38.1 | 41.1 |
| 実施例14 | 80 | 2.5 | - | 11.85 | 85.7 | 92.3 | 65.2 | 70.4 | 45.2 | 48.8 |
| 実施例15 | 90 | 2.5 | - | 12.11 | 85.8 | 92.5 | 75.6 | 81.6 | 60.2 | 65.0 |
| 実施例16 | 98 | 1.0 | 0.5 | 13.51 | 87.5 | 94.3 | 78.5 | 84.8 | 65.4 | 70.6 |
| 実施例17 | 100 | 2.5 | - | 12.89 | 88.7 | 95.6 | 80.0 | 86.4 | 68.0 | 73.4 |

[0084] (実施例18～23)

実施例18～23の基本的な膜の構造を図4に示した。本発明は基板30の上に金属系薄膜14が形成され、その表面を透明酸化物膜10が覆った構造を有する。

基板30には合成石英基板を用いた。金属系薄膜14はニッケル薄膜13と金薄膜11の積層で構成され、ニッケル薄膜13を基板側に配置してその膜厚を2nmとし、金薄膜11を透明酸化物10側に配置してその膜厚を3nmとした。また透明酸化物薄膜10については、全金属原子に対するガリウム含有量($\{Ga / (Ga + In)\} \times 100(\%)$)を48原子%、62原子%、80原子%、90原子%、98原子%および100原子%とし、透明酸化物薄膜10の膜厚を53～60nmとした。各薄膜は実施例1～8と同様の条件でスパッタリング法で作製した。

[0085] 実施例18～23で得られた透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

[0086] 実施例18～23の透明導電膜は、膜自体の可視域(400～800nm)での平均透過率は85%以上であり、基板を含めた可視域(400～800nm)での平均透過率でも80%以上であり可視域での透明性に優れていることを確認した。また、実施例18～23の透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nm、320nm、300nmにおける基板

を含めた光透過率と膜自体の光透過率の変化を表4に示す。表4から分るように、実施例18～23の透明導電膜は表面抵抗 $15\sim 19\ \Omega/\square$ の非常に高い電気伝導性を示した。また、膜自体の波長380nmにおける光透過率も88%以上と高い光透過特性が得られた。また、基板を含めた380nmの光透過率は82%以上と高かった。よって、高い導電性と波長380～800nmにおいて高い透過率を有する低抵抗の透明導電膜および透明導電性基材が実現できた。

[0087] さらに、表4には、波長320nm、300nmにおける光透過率も示してあるが、非晶質透明酸化物薄膜のGa量が多いほど、透過率が高いことがわかる。特にGa量が80%以上では、膜自体の波長320nmにおける透過率は67%以上であり、基板を含めた光透過率でも62%以上の透明導電性基材を実現できる。またGa量が90%以上では、膜自体の波長300nmにおける透過率は61%以上であり、基板を含めた光透過率でも56%以上の透明導電性基材が実現できる。よって、本発明の透明導電性薄膜を用いることにより、表面抵抗 $15\sim 19\ \Omega/\square$ の高い導電性を持ちながら、波長320nm、300nmの近紫外光の透過性の高い透明電極を実現することができ、この透明導電性薄膜を基板上に形成することにより近紫外光の透過性の高い低抵抗の透明導電性機材が実現できる。

よって、このような透明導電膜や透明導電性機材は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として有用である。

表4

| | 透明酸化物膜のガリウム含有量 [原子%] | 透明導電膜の表面抵抗値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | | 光透過率 (波長320nm) | | 光透過率 (波長300nm) | |
|-------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| 実施例18 | 48 | 15.32 | 83.0 | 89.4 | 47.2 | 51.0 | 29.8 | 32.2 |
| 実施例19 | 62 | 16.30 | 83.1 | 89.5 | 54.1 | 58.4 | 34.6 | 37.4 |
| 実施例20 | 80 | 16.01 | 82.2 | 88.6 | 62.1 | 67.1 | 41.2 | 44.5 |
| 実施例21 | 90 | 17.50 | 82.1 | 88.5 | 72.3 | 78.1 | 56.5 | 61.0 |
| 実施例22 | 98 | 15.20 | 84.5 | 91.1 | 75.1 | 81.1 | 62.1 | 67.1 |
| 実施例23 | 100 | 18.62 | 85.2 | 91.8 | 78.0 | 84.2 | 65.0 | 70.2 |

[0088] (実施例24)

金属薄膜と透明導電膜の成膜法を、スパッタリング法から電子ビーム真空蒸着法に

変えた以外は、まったく同様の条件で実施例1～23の構造の透明導電膜を作製した。電子ビーム真空蒸着法で金属薄膜や透明導電膜の各膜を作製する際に用いた原料、すなわち蒸着タブレットも、実施例1～23で用いたスパッタリングターゲットと同じ組成、同じ組織のものを用い、電子ビーム真空蒸着法で得られた各膜の組成が蒸着タブレットとほぼ同一になることを、膜およびタブレットのICP発光分析法による組成分析で確認した。

[0089] 透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

得られた透明導電膜の導電性、可視域(400～800nm)の光透過特性、380nmや320nmおよび300nmにおける光透過特性は、スパッタリング法で作製した場合とほぼ同等のものが得られ、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として有用であることを確認した。

[0090] (比較例1)

スパッタリング法でITO薄膜を合成石英ガラス基板上に作製した。ITO焼結体ターゲット(10wt%SnO₂含有したIn₂O₃焼結体)を用い、アルゴンと酸素の混合ガスを用いて、ガス圧0.5Pa、酸素流量比0～5.0%の条件にて、投入パワーDC200Wで、所定の膜厚になるよう時間調整して成膜した。成膜中の基板は上記実施例と同様に加熱せず、膜厚200nmのITO薄膜を作製した。

[0091] 得られたITO薄膜の表面抵抗は成膜時の酸素流量比に依存したが、最も表面抵抗の低いITO薄膜は、46Ω/□であり、そのときの可視域(波長400～800nm)の平均の透過率は、基板を含めて82.5%、膜自体の平均透過率で88.5%であった。

膜自体の波長380nmにおける光透過率は51.5%であり、また基板を含めた光透過率は47.8%であった。また、波長320nmや300nmにおける膜自体の光透過率も、5.0%、0%であり、本発明の実施例1～24の透明導電膜とは異なり、殆ど光を通さなかった。よって、このような透明導電膜や透明導電性基材は、青色や近紫外の

LEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0092] (比較例2)

図1の構造の透明導電膜1を製造するに当たり、金属薄膜11の膜厚を22nmとした。また、透明酸化物薄膜10, 12を、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量50原子%とし、金属薄膜11は、銀に金を添加した銀系合金薄膜11とし、金添加量を2.5原子%とした。また、基板30には合成石英ガラス基板を用いた。

透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

[0093] 金属薄膜の膜厚を22nmと厚くすると、得られた透明導電膜の表面抵抗は $3\ \Omega/\square$ 以下の高い導電性を示したが、可視域(400~800nm)の膜自体の平均光透過率は68%(基板を含めて73.0%)と低く、膜自体の波長380nmにおける光透過率は71.1%を下回り、また基板を含めた光透過率は66%を下回るため、好ましくない。320nm、300nmにおける膜自体の透過率も53%を下回った。この傾向は透明酸化物膜中のガリウム量を35~100原子%の範囲で変えても同じであった。よって、このような透明導電膜は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0094] (比較例3)

図1の構造の透明導電膜1を製造するに当たり、透明酸化物薄膜10, 12を、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量30原子%とし、金属薄膜11を、銀に金を添加した銀系合金薄膜11とし、金添加量を2.5原子%とした。また、基板30には7059ガラス基板を用い、各層の膜厚も実施例1~7と同様にした。

透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおり

なっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nmにおける光透過率を表5に示す。

表5

| | 透明酸化物膜の ガリウム含有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の金含 有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の銅添 加量 [原子%] | 透明導電膜 の表面抵抗 値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | |
|------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------------|--------------------|
| | | | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| 比較例3 | 30 | 2.5 | — | 5.11 | 69.7 | 77.2 |

[0095] 透明酸化物薄膜10, 12のガリウム含有量を30原子%まで低下させると、表面抵抗は10 Ω/\square 以下の高い導電性を示して可視域(400~800nm)の膜自体の平均光透過率は80%以上を示したが、膜自体の波長380nmにおける光透過率は80%を下回り、また基板を含めた光透過率は70%を下回るため、好ましくない。よって、このような透明導電膜や透明導電性基材は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0096] (比較例4~7)

図1の構造の透明導電膜において、透明酸化物薄膜10, 12を、インジウム、セリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜(In—Ce—O、ICO)とし、組成を全金属原子に対するセリウム含有量($\{\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{In})\} \times 100(\%)$)を11.3原子%とした以外は、実施例1~7と同様の条件で透明導電膜を作製した。金属薄膜11は、銀に金を添加した銀系合金薄膜11とし、金添加量を0.1、1.0、2.5、4.0原子%の4種類とし、膜厚を10nmとした。7059ガラス基板上に作製した透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nmにおける光透過率を表6に示す。各層のいずれの膜も実施例1~7に記載した条件のスパッタリング法で作製した。

表6

| | 透明酸化物膜の セリウム含有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の金含 有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の銅添 加量 [原子%] | 透明導電膜 の表面抵抗 値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | |
|------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------------|--------------------|
| | | | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| 比較例4 | 11.3 | 0.1 | — | 5.07 | 51.2 | 56.7 |
| 比較例5 | 11.3 | 1.0 | — | 5.12 | 51.0 | 56.5 |
| 比較例6 | 11.3 | 2.5 | — | 5.92 | 51.4 | 56.9 |
| 比較例7 | 11.3 | 4.0 | — | 6.43 | 49.2 | 54.5 |

[0097] 透明酸化物薄膜10、12をインジウム、セリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜とした場合には、表面抵抗は $10\Omega/\square$ 以下になるものの、膜自体の波長380nmにおける光透過率は80%を大きく下回り、57%程度の低い光透過率を示すため、好ましくない。よって、このような透明導電膜は、青色のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0098] (比較例8～11)

図1の構造の透明導電膜1において、透明酸化物薄膜10、12を、インジウム、スズおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜(In-Sn-O、ITO)とし、組成を全金属原子に対するスズ含有量($\{\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})\} \times 100(\%)$)を7.5原子%とし各膜厚を38～44nmとした。金属薄膜11は、銀に金を添加した銀系合金薄膜11とし、金添加量を0.1、1.0、2.5、4.0原子%の4種類とし、膜厚を7～8nmとした。基板30には合成石英ガラス基板を用い、基板上に実施例12～17と同様の条件のスパッタリング法で透明導電膜を作製した。得られた透明導電膜1の特性を表7に示すが、比較例4～7と全く同じ傾向であり、表面抵抗は $15\Omega/\square$ 以下で、可視域の透過率は高いものの、膜自体の380nmの光透過率は47%以下であり、基板を含めた透過率も44%以下であり透過率はきわめて低い。また、320nm、300nmでの光透過率も表7に示すように、本発明の実施例と比べて大幅に低かった。よって、このような透明導電膜は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

表7

| | 透明酸化物膜のスズ含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の金含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の銅添加量 [原子%] | 透明導電膜の表面抵抗値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | | 光透過率 (波長320nm) | | 光透過率 (波長300nm) | |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| | | | | | T_{S-P} (%) | T_P (%) | T_{S-P} (%) | T_P (%) | T_{S-P} (%) | T_P (%) |
| 比較例8 | 7.5 | 0.1 | - | 11.32 | 43.5 | 46.9 | 15.1 | 16.3 | 9.3 | 10.0 |
| 比較例9 | 7.5 | 1.0 | - | 12.35 | 43.2 | 46.6 | 15.6 | 16.8 | 9.2 | 9.9 |
| 比較例10 | 7.5 | 2.5 | - | 14.20 | 43.1 | 46.4 | 14.9 | 16.1 | 9.0 | 9.7 |
| 比較例11 | 7.5 | 4.0 | - | 13.50 | 42.9 | 46.2 | 14.6 | 15.8 | 8.9 | 9.6 |

[0099] (比較例12)

図4の構造の透明導電膜1において、透明酸化物薄膜10を、インジウム、スズおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜(In-Sn-O、ITO)とし、組成を全金属原子に対するスズ含有量($\{\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{In})\} \times 100(\%)$)を7.5原子%とした以外は、実施

例18と同様の成膜条件で透明導電膜を作製した。基板30には合成石英ガラスを用いた。作製した透明導電膜の表面抵抗は $15.09\Omega/\square$ で、可視域の透過率は膜自体で80%以上と高いものの、膜自体の波長380nmにおける光透過率は43.2%であり、また基板を含めた光透過率は40.1%であった。また、波長320nmや300nmにおける膜自体の光透過率も、13.2%、6.0%であり、本発明の実施例1～24の透明導電膜と比べて著しく低かった。よって、このような透明導電膜は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0100] (比較例13)

実施例11の透明導電膜において、金属薄膜11の膜厚を0.8nmに変えた以外は、実施例11と同様の方法(巻き取り式スパッタ法)、同様の製造条件を採用し、各膜の組成も実施例11と同じにして、図1の構造の透明導電膜を作製した。

表8に得られた透明導電膜の特性を示す。

| 表8 比較例13 | 透明酸化物膜の ガリウム含有量 [原子%] | 金属薄膜の種類／膜厚 [原子%] | 透明導電膜 の表面抵抗 値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | |
|-------------|-----------------------------|---------------------|---|----------------------|--------------------|
| | | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| | 50 | 2.5原子%金添加銀薄膜/0.8nm | 測定不可 | 86.2 | 97.3 |

[0101] 銀系合金薄膜11の厚さを0.8nmとした場合、膜自体の波長380nmにおける光透過率は80%以上を示したが、表面抵抗値については測定不可であり、導電性を示さなかった。よってこのような膜は電極として利用することができない。

[0102] (比較例14)

比較例14として、透明酸化物膜にガリウム含有量32原子%のガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜を用いた図1の構造の透明酸化物膜の作製を実施した。透明酸化物薄膜10, 12を、ガリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜とし、組成を全金属原子に対するガリウム含有量32原子%とし、各々の透明酸化物薄膜の膜厚を40nmとした。金属薄膜11には、銀に金を2.5原子%含有した銀系合金薄膜とし、膜厚を7nmをとした。また、基板30には合成石英ガラス基板を用い、スパッタリング法で実施例12～17と同様の条件で作製した。

透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nm、320nm、300nmにおける光透過率を表9に示す。

表9

| | 透明酸化物膜の ガリウム含有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の金含 有量 [原子%] | 銀系合金薄 膜中の銅添 加量 [原子%] | 透明導電膜 の表面抵抗 値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | | 光透過率 (波長320nm) | | 光透過率 (波長300nm) | |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|
| | | | | | T_{S+F} (%) | T_F (%) | T_{S+F} (%) | T_F (%) | T_{S+F} (%) | T_F (%) |
| 比較例14 | 32 | 2.5 | | 11.23 | 69.8 | 75.2 | 29.4 | 31.8 | 20.8 | 22.5 |

[0103] 透明酸化物薄膜10, 12のガリウム含有量を30原子%まで低下させると、表面抵抗は11.3 Ω/\square の高い導電性を示して可視域の膜自体の平均光透過率は80%以上を示したが、膜自体の波長380nmにおける光透過率は80%を下回り、また基板を含めた光透過率は70%を下回るため、好ましくない。また、波長320nm、波長300nmの光透過性も、本発明の実施例と比べて著しく悪かった。よって、このような透明導電膜は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0104] (比較例15)

比較例15として、透明酸化物膜にICO膜を用いた図1の構造の透明酸化物膜の作製を実施した。透明酸化物薄膜10, 12を、セリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜(ICO)とし、組成を全金属原子に対するセリウム含有量11.3原子%とし、各々の透明酸化物薄膜の膜厚を41nmとした。金属薄膜11には、1原子%の金と0.5原子%の銅を含有した銀系合金薄膜11とし、膜厚を7nmとした。また、基板には合成石英ガラス基板を用い、スパッタリング法で実施例12~17と同様の条件で作製した。

透明導電膜をFIB加工により断面試料を作製し、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面組織の観察から透明酸化物薄膜や銀系合金薄膜の各層の膜厚が設計どおりになっていることを確認した。また、TEMに付属している電子線回折測定から、透明酸化物薄膜が非晶質構造であることを確認した。

透明導電膜1の表面抵抗値および波長380nm、320nm、300nmにおける光透過率を表10に示す。

表10

| | 透明酸化物膜のセリウム含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の金含有量 [原子%] | 銀系合金薄膜中の銅添加量 [原子%] | 透明導電膜の表面抵抗値 [Ω/\square] | 光透過率 (波長380nm) | | 光透過率 (波長320nm) | | 光透過率 (波長300nm) | |
|-------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | | | | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) | T _{S+F} (%) | T _F (%) |
| 比較例16 | 11.3 | 1.0 | 0.5 | 13.65 | 53.1 | 57.2 | 13.5 | 14.6 | 9.2 | 9.9 |

[0105] 透明酸化物薄膜10、12にセリウム、インジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜を用い、金属薄膜11に金と銅を含有する銀合金薄膜を用いた透明導電膜1は、表面抵抗が13.65 Ω/\square の高い導電性を示して可視域の膜自体の平均光透過率は80%以上を示したが、膜自体の波長380nmにおける光透過率は55%を下回り、また基板を含めた光透過率は60%を下回るため、好ましくない。また、波長320nm、波長300nmの光透過性も、本発明の実施例と比べて著しく悪かった。よって、このような透明導電膜は、青色や近紫外のLEDもしくはレーザーもしくは、有機あるいは無機ELを利用したデバイスの透明電極として利用することができない。

[0106] (実施例25、比較例16)

本発明の透明導電膜を電極に用いて、InGa_{0.1}N活性層をAlGa_{0.15}Nクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の近紫外LED素子を試作した。

GaN基板の表面にn-GaN:Siコンタクト層(4 μ m)、n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N:Siクラッド層(30nm)、アンドープInGa_{0.15}N活性層(5nm)、p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N:Mgクラッド層(60nm)、p-GaN:Mgコンタクト層(120nm)を順次形成して得られた積層素子について、GaN基板の裏側にn電極としてNi(2nm)/Au(3nm)の積層膜をNi膜がGaN基板側となるように形成し、p-GaN:Mgコンタクト層の表面に透明電極をp電極として形成して、近紫外LED素子を試作した。

上記の近紫外LEDにおいて、透明電極に本発明の実施例18～23の透明導電膜を用いると(実施例25)、比較例12の透明導電膜を用いた場合(比較例16)と比べて、同一条件で発光させた場合の波長371nmにおける発光出力は20%以上高かった。

請求の範囲

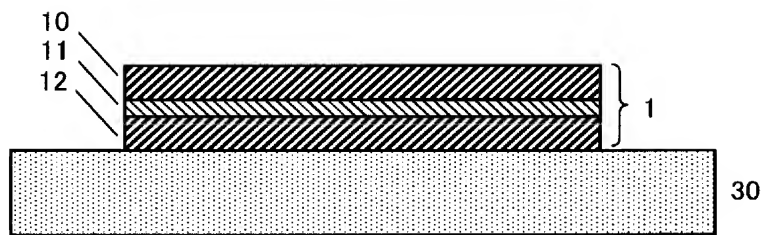
- [1] 金属薄膜の表面が透明酸化物薄膜で覆われた積層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であるか、または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有することを特徴とする透明導電膜。
- [2] 金属薄膜を透明酸化物薄膜にて挟持する3層構造の透明導電膜において、該透明酸化物薄膜が、主としてガリウムおよびインジウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜または主としてガリウムおよび酸素からなる非晶質酸化物薄膜であって、該透明酸化物薄膜に含まれるガリウムが全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有することを特徴とする透明導電膜。
- [3] 上記金属薄膜が、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、銅、アルミニウムの中から選ばれる1種類以上の元素を主成分として有する単層で構成されているか、組成の異なる二種類以上の該単層膜の積層で構成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の透明導電膜。
- [4] 上記金属薄膜が、銀を主成分とし、金を0.1原子%以上4.0原子%以下の割合で含有する銀合金であることを特徴とする請求項3に記載の透明導電膜。
- [5] 上記金属薄膜が、銀を主成分とし、金を0.1原子%以上2.5原子%以下の割合で含有し、かつ銅を0.1原子%以上1.0原子%以下の割合で含有する銀合金であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電膜。
- [6] 上記金属薄膜が、ニッケルと金の積層膜であることを特徴とする請求項3に記載の透明導電膜。
- [7] 上記金属薄膜の厚さが、1nm以上20nm以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の透明導電膜。
- [8] 上記金属薄膜の厚さが、5nm以上20nm以下であることを特徴とする請求項7に記載の透明導電膜。
- [9] 上記金属薄膜の厚さは、1nm以上20nm以下であり、該金属薄膜が銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの中のいずれか1種類の金

属元素を96原子%以上含有することを特徴とする請求項2に記載の透明導電膜。

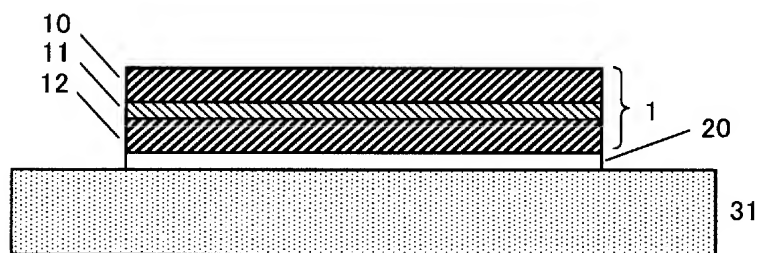
- [10] 上記金属薄膜が、金を0.1原子%以上4.0原子%以下含有する銀合金であることを特徴とする請求項9に記載の透明導電膜。
- [11] 上記金属薄膜が、金を0.1原子%以上2.5原子%以下、かつ銅を0.1原子%以上1.0原子%以下含有する銀合金であることを特徴とする請求項9に記載の透明導電膜。
- [12] 膜自体の波長380nmの光透過率が80%以上であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の透明導電膜。
- [13] 膜自体の波長320nmの光透過率が62%以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の透明導電膜。
- [14] 膜自体の波長300nmの光透過率が56%以上であることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の透明導電膜。
- [15] 表面抵抗が $20\ \Omega/\square$ 以下である請求項1～14のいずれかに記載の透明導電膜。
- [16] ガラス板、石英板、片面若しくは両面がガスバリア膜で覆われている樹脂板若しくは樹脂フィルム、又は、内部にガスバリア膜が挿入されている樹脂板若しくは樹脂フィルムから選ばれた透明基板の片面若しくは両面に、請求項1～15のいずれかに記載の透明導電膜を形成してなることを特徴とする透明導電性基材。
- [17] 上記ガスバリア膜が、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、アルミニウム酸マグネシウム膜、酸化スズ系膜およびダイヤモンド状カーボン膜の中から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項16に記載の透明導電性基材。
- [18] 上記樹脂板もしくは樹脂フィルムの材質が、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリアリレート(PAR)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、若しくはこれらの材料の表面をアクリル系有機物で覆った積層構造であることを特徴とする請求項16に記載の透明導電性基材。
- [19] 波長380nmの光透過率が70%以上であることを特徴とする請求項16～18のいずれかに記載の透明導電性基材。
- [20] 波長320nmの光透過率が65%以上であることを特徴とする請求項16～19のいずれかに記載の透明導電性基材。

- [21] 波長300nmの光透過率が60%以上であることを特徴とする請求項16～20のいずれかに記載の透明導電性基材。
- [22] 表面抵抗が $20\ \Omega/\square$ 以下である請求項16～21のいずれかに記載の透明導電性基材。
- [23] 請求項1～2に記載の積層構造の透明導電膜に用いられる非晶質酸化物薄膜を、主としてガリウムおよびインジウムからなり、ガリウムの割合が全金属原子に対して35原子%以上100原子%以下の割合で含有する酸化物焼結体を原料として用い、スパッタリング法で、ガス圧をアルゴンと酸素の混合ガスをスパッタガスに用い、全ガス圧を0.2～0.8Paとし、酸素の混合量を0～5.5%として、得ることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [24] 請求項1～15のいずれかに記載の透明導電膜を透明電極に用いた発光デバイス。

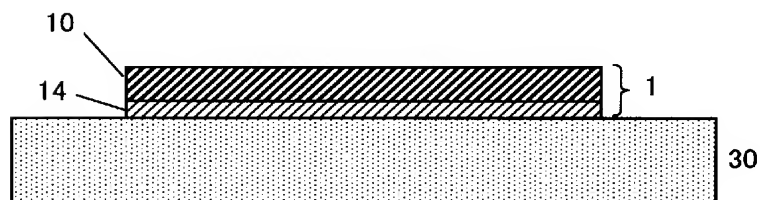
[図1]



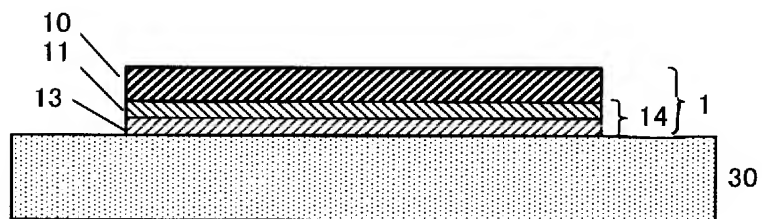
[図2]



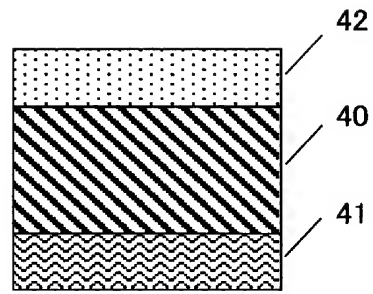
[図3]



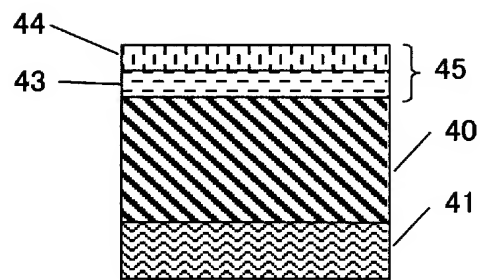
[図4]



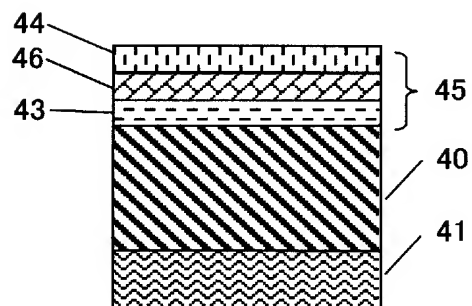
[図5]



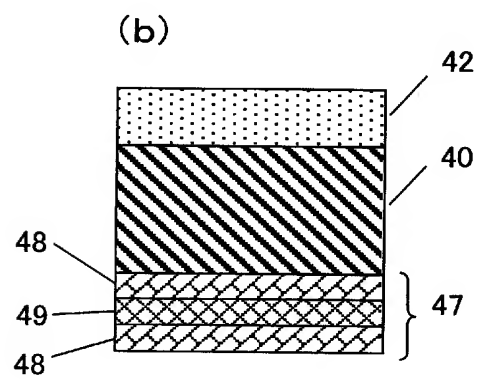
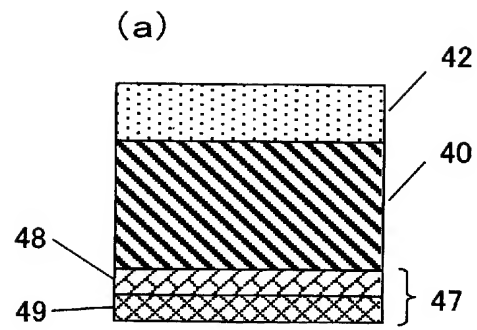
[図6]



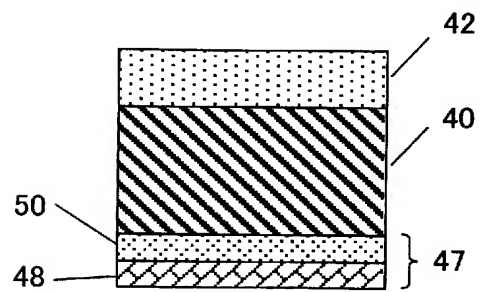
[図7]



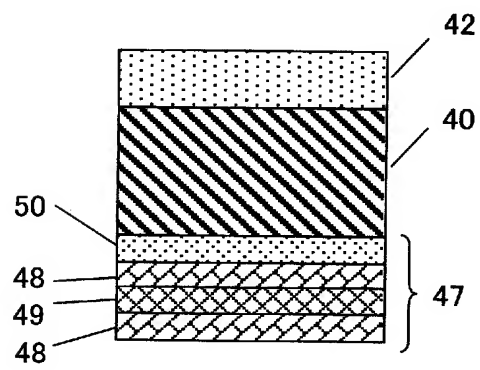
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B5/14(2006.01), **H01B13/00**(2006.01), **B32B9/00**(2006.01),
B32B15/04(2006.01), **C23C16/40**(2006.01)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B5/14(2006.01), **H01B13/00**(2006.01), **B32B9/00**(2006.01),
B32B15/04(2006.01), **C23C16/40**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2000-106034 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims; Par. Nos. [0001], [0020] to [0046]; Figs. 3 to 4 (Family: none) | 1-24 |
| Y | JP 9-259640 A (Naishi Minami), 03 October, 1997 (03.10.97), Claims; Par. No. [0008]; Fig. 1 (Family: none) | 1-24 |
| Y | JP 9-291356 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. Nos. [0030] to [0032] (Family: none) | 6 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November, 2005 (11.11.05)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2004-127719 A (Nippon Hoso Kyokai), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims; Par. No. [0003] & WO 2004/035302 A2 Claims | 16-22 |
| Y | JP 2004-139928 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims; Par. No. [0010] (Family: none) | 16-22 |
| Y | JP 9-318933 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claims; Par. No. [0011] (Family: none) | 16-22 |
| A | JP 10-190030 A (Canon Inc.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims (Family: none) | 1-24 |
| A | JP 11-262968 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 September, 1999 (28.09.99), Claims (Family: none) | 1-24 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01B5/14** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **B32B9/00** (2006.01), **B32B15/04** (2006.01), **C23C16/40** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01B5/14** (2006.01), **H01B13/00** (2006.01), **B32B9/00** (2006.01), **B32B15/04** (2006.01), **C23C16/40** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P 2000-106034 A (凸版印刷株式会社) 2000.04.11【特許請求の範囲】、【0001】、【0020】-【0046】、【図3】-【図4】(ファミリーなし) | 1-24 |
| Y | J P 9-259640 A (南内嗣) 1997.10.03【特許請求の範囲】、【0008】、【図1】(ファミリーなし) | 1-24 |
| Y | J P 9-291356 A (旭硝子株式会社) 1997.11.11【特許請求の範囲】、【0030】-【0032】(ファミリーなし) | 6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.11.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

4X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P 2004-127719 A (日本放送協会) 2004.04.22【特 許請求の範囲】、【0003】 & WO 2004/035302 A2 特許請求の範囲 | 16-22 |
| Y | J P 2004-139928 A (凸版印刷株式会社) 2004.05.1 3【特許請求の範囲】、【0010】(ファミリーなし) | 16-22 |
| Y | J P 9-318933 A (東洋紡績株式会社) 1997.12.12【特 許請求の範囲】、【0011】(ファミリーなし) | 16-22 |
| A | J P 10-190030 A (キヤノン株式会社) 1998.07.21【特 許請求の範囲】(ファミリーなし) | 1-24 |
| A | J P 11-262968 A (旭硝子株式会社) 1999.09.28【特 許請求の範囲】(ファミリーなし) | 1-24 |